Über das Wasserstoffisotope von der Masse 2, Darstellung und Versuche

---

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HANS GÄRTNER

aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0010

Über das Wasserstoffisotope von der Masse 2, Darstellung und Versuche

---

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HANS GÄRTNER

aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 13. Juli 1943.

Prof. Dr. *H. Erlenmeyer*
Dekan.

Herrn *Hans Gärtner* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 13. Juli 1943 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 13. Juli 1943 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über das Wasserstoffisotope von der Masse 2, Darstellung und Versuche

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Band XVII, Seite 30, 1008, Jahr 1934; Band XVIII, Seite 419, Jahr 1935; Band XIX, Seite 137, 145, Jahr 1936.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Vorbemerkung.

Die folgende Zusammenstellung mag den Überblick über alle im Laufe dieser Doktorarbeit erfolgten Veröffentlichungen erleichtern, von denen nur die durch *) gekennzeichneten im vorliegenden Teildruck wiedergegeben werden:

Darstellung des Deuteriumoxyds.

Erste Versuche zur elektrolyt. Anreicherung des Deuteriumoxyds . . . . . Helv. **17**, 30 (1934)*)
Gewinnung von 3—4-proz. Lösungen von Deuteriumoxyd . . . . . Helv. **17**, 1226 (1934)
Anreicherungsversuche mit biologischen Flüssigkeiten . . Helv. **17**, 334, 549 (1934)
Gewinnung von reinem Deuteriumoxyd . . . . . Helv. **18**, 419 (1935)*)

Analysenmethoden.

Bestimmung des Deuteriumoxydgehalts nach der Schwimmermethode . . . . . Helv. **17**, 1230 (1934)
Bestimmung des Deuteriumoxydgehalts mit dem Interferometer . . . . . Helv. **18**, 424 (1935)*)
Analyse H^1- und H^2-haltiger organischer Verbindungen mit Hilfe der üblichen C-H-Bestimmung . . . . . Helv. **19**, 129 (1936)
spezielle Methode zur H^1-H^2-Isotopenanalyse . . . . Helv. **19**, 137 (1936)*)

Versuche mit Deuteriumoxyd.

Austauschversuche: mit Kaliumhypophosphit . . . . Helv. **17**, 973 (1934)
mit Luteokobaltnitrat . . . . . Helv. **17**, 1008 (1934)*)
mit Wasserstoffperoxyd . . . . . Helv. **17**, 972 (1934)
ein biologischer Versuch . . . . . Nature **134**, 1006 (1934)

Verteilung von H_2^1O und H_2^2O zwischen verschiedenen Phasen:
kryst. Glaubersalz — Mutterlauge . . . . . Helv. **17**, 970 (1934)
Äther — Wasser . . . . . Helv. **17**, 971 (1934)

Synthesen mit schwerem Wasserstoff:
Synthese und Isotopenanalyse einer deuterierten Zimtsäure . . . . . Helv. **19**, 145 (1936)*)
Versuche zur Spaltung dieser Säure in opt. Antipoden . Helv. **19**, 331 (1936)
Linienspektren von H^1 und H^2, Kernmassenverhältnis . Helv. Phys. Acta **8**, 314 (1935)

Für alle Einzelheiten, insbesondere der Mess- und Analysenmethoden, muss auf die vollinhaltliche Originaldissertation verwiesen werden, vgl. Rückseite des Titelblattes.

Über die elektrolytische Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops.

Um die Diskrepanz zu erklären, die zwischen dem Atomgewicht des Wasserstoffs nach den Messungen von *Aston* mit Hilfe des Massenspektrographen (1,00765) und den Werten des Atomgewichts auf Grund rein chemischer Analysen ($1{,}00777 \pm 0{,}00002$) besteht, wurden *R. T. Birge* und *D. H. Menzel*[1]) zu der Annahme eines Wasserstoffisotops von der Masse 2 geführt, das im Verhältnis von 1 : 4500 im gewöhnlichen Wasserstoff enthalten sein sollte. *H. C. Urey, F. G. Brickwedde* und *G. M. Murphy*[2]) unternahmen daraufhin Versuche zur Anreicherung des schweren Wasserstoffs durch fraktionierte Destillation von Wasserstoff beim Tripelpunkt und konnten durch die spektroskopische Untersuchung eine Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops feststellen. *E. W. Washburn* und *H. C. Urey*[3]) gelang es, den Nachweis zu führen, dass eine Anreicherung des schweren Wasserstoffs im Wasser der von ihnen untersuchten technischen Wasserzersetzungsanlage stattgefunden hat, d. h. dass das verbleibende Wasser in grösserer Konzentration die Verbindung H^2H^2O enthält, was sich schon an einer Zunahme des spezifischen Gewichts dieser Wassersorten erkennen lässt. *G. N. Lewis*[4]), angeregt durch diese Beobachtung, unternahm systematische Versuche zur Fraktionierung der beiden Verbindungen H^1H^1O und H^2H^2O mit Hilfe der elektrolytischen Zersetzung und konnte eine weitgehende Isolierung des schweren Wassers erreichen. Er benutzte in Anlehnung an die technischen Zersetzungsapparate Zellen mit Nickelelektroden und einen alkalischen Elektrolyten. Einen Apparat dieser Art beschreibt *W. D. Harkins* und *C. Doede*[5]).

Man darf wohl vermuten, dass unter den Faktoren, die die Fraktionierung der beiden Isotopen bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers erlauben, der Unterschied, der im Abscheidungspotential der beiden Isotopen besteht, eine ausschlaggebende Rolle spielt. Das Wesen der Wasserstoffüberspannung auf Grund dieser Tatsache zu deuten, hat *M. Polanyi*[6]) versucht. *H. C. Urey* und *D. Rit-*

[1]) Phys. Rev. [2] **37**, 1669 (1931).
[2]) Phys. Rev. [2] **39**, 164 (1932).
[3]) Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 496 (1932).
[4]) Am. Soc. **55**, 1297 (1933); J. chem. Phys. **1**, 341 (1933).
[5]) Am. Soc. **55**, 4330 (1933). [6]) Naturwiss. **21**, 316 (1933).

tenberg[1]), die sich auf Grund thermodynamischer Überlegungen eine Vorstellung über die Grösse dieser Differenz im reversiblen Elektrodenpotential gemacht haben, kommen zur Ansicht:

"These differences are so small that no separation of the hydrogen isotopes can be expected by fractional electrolysis insofar as this fractionation depends on the differences of electrode potentials. The discovery by *Washburn* and *Urey* that such fractionation does occur in commercial hydrogen-oxygen electrolytic cells with KOH solutions as electrolyte and nickel electrodes is probably due to other causes than the electrode potential differences, perhaps the rates of diffusion to the electrode surface or the rates of recombination of hydrogen atoms on the electrodes."

Unsere Versuche wurden begonnen, bevor nähere Einzelheiten über die benutzten Apparate und Lösungen vorlagen. Wir gingen von der Annahme aus, dass die Überspannung den ausschlaggebenden Faktor bei der fraktionierten elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs darstellt. Aus diesem Grunde wählten wir Blei als Elektrodenmaterial und verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt. Das Abscheidungspotential von Wasserstoff an Blei beträgt 0,78 Volt gegenüber 0,29 Volt an Nickel[2]). Wir wollen hier nur über die im Experiment realisierte Möglichkeit berichten, an Bleielektroden durch elektrolytische Zersetzung einer schwefelsauren Lösung eine Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops zu erzielen in mindestens dem gleichen Umfange, wie es *G. N. Lewis* für die Zersetzungen alkalischer Lösungen an Nickelelektroden angibt. Wir gingen aus von 8 Liter einer gewöhnlichen 0,1-n. Schwefelsäure und elektrolysierten, bis das Volumen noch ca. 13 cm^3 betrug. Aus diesem Rest isolierten wir 12 cm^3 eines Wassers, die sich, wie wir durch Wägungen im Pyknometer feststellten, insgesamt um $5{,}6 \pm 0{,}1$ mg schwerer erwiesen als zum Vergleich hergestellte Wasserproben, die aus gewöhnlichem, destilliertem Wasser oder aus verdünnter Schwefelsäure in entsprechender Weise gewonnen und gereinigt worden waren. Genauere Angaben über den Einfluss der verschiedenen Faktoren auf den Verlauf der Elektrolyse und damit auf die Fraktionierung der Isotopen werden wir in einer späteren, ausführlicheren Arbeit bringen.

---

[1]) J. chem. Phys. **1**, 137 (1933).

[2]) Siehe *F. Foerster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl., S. 310 (1923), Leipzig.

Über eine Laboratoriumsanlage zur elektrolytischen Fraktionierung der Wasserstoffisotopen III[1].

In unserer zweiten Veröffentlichung hatten wir das von uns benutzte Verfahren zur Gewinnung von ca. 3—4-proz. Lösungen von H_2^2O aus technischen Elektrolyten angegeben. Im folgenden sollen die zur weiteren Verarbeitung auf höhere Konzentrationen benutzten Apparate beschrieben werden.

War die Verwendung von Bleielektroden in einem sauren Elektrolyten bei der ersten Stufe (Volumenverminderung auf 1/400) gerechtfertigt durch das Wegfallen der viermaligen Unterbrechung des Arbeitsganges — zwecks Überführung des Natriumhydroxyds in Carbonat und Wiedergewinnung des Wassers durch Destillation —, so bietet in der nunmehr anschliessenden Fraktionierung, die das erreichte Volumen weiter auf 1/120 reduziert und zu einem ca. 99-proz. Produkt führt, die Verwendung von Nickelelektroden in einer alkalischen Lösung grössere Vorteile.

Die Anlage besteht, der besonderen Aufgabe auf dieser Stufe entsprechend, aus zwei Teilen: 1. dem Elektrolysiergefäss. 2. Dem

[1]) 9. Mitteilung über H_2^2O; 8. Mitt. siehe Nature **134**, 1006 (1934).

Regenerationsgefäss, in dem, um alle Verluste eines H_2^2O-haltigen Wassers zu vermeiden, das bei der Elektrolyse entstehende Knallgas wieder zu Wasser vereinigt wird[1]).

Die Anordnung der Anlage zeigt Fig. 1. Die zuerst benutzte Zersetzungszelle *Z* aus Jenaerglas mit Elektroden aus Reinnickel (9,5 cm²) dient zur Reduktion des Elektrolytvolumens von 240 cm³

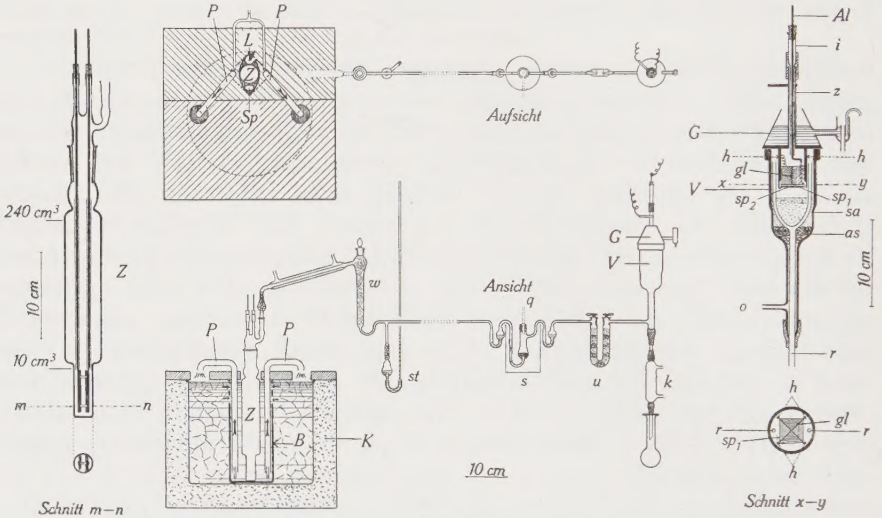

Fig. 1.

auf 10 cm³. Die Zelle steht in einem Behälter *B* aus Kupferblech in einer Kiste *K*, die mit Eis gefüllt wird. Zwei Luftblasenpumpen *P* besorgen die Zirkulation des Eiswassers. Das Niveau des Elektrolyten kann im Lichte einer Lampe *L* durch einen Konkavspiegel *Sp* abgelesen werden. Auf dem Wege von der Zelle zum Regenerationsgefäss wird das Knallgas durch einen Kühler, durch ein mit Watte gefülltes Rohr *w*, durch eine Sicherungsvorlage mit Quecksilber *s* und zur Dämpfung des Gasstromes durch ein mit Sand und Asbestwolle gefülltes U-Rohr *u* geführt. Ein mit Paraffin gefülltes Steigrohr *st* sichert gegen Über- oder Unterdruck. Das Regenerationsgefäss *V* besteht aus Pyrexglas und ist nach oben durch ein Wasserbad aus Kupfer *G* abgeschlossen. Die plangeschliffene Berührungsfläche Kupfer-Glas ist mit *Wood*'schem Metall gedichtet. Dieses Kupfergefäss leitet die Wärme gut ab und stellt im Falle einer Explosion einen leicht zu hebenden Abschluss dar. Am Boden des Gefässes tragen vier Halter *h* aus Kupfer ein Glimmerkreuz *gl*, durch dessen untere Kanten ein 130 cm langer und 0,3 mm dicker Platindraht

[1]) Eine ausführliche Bilanz geben *P. Goldfinger* und *L. Scheepers*, J. chim. phys. **31**, 628 (1934)

in Form von zwei übereinander liegenden Spiralen *sp* 1 und *sp* 2 geführt ist. Der Platindraht wird mit 3,4 Amp. (Wechselstrom 110 Volt) geheizt; Stromzufuhr durch das Kupfergefäss und durch den Aluminiumdraht *Al*, der im Glasrohr *i* isoliert durch ein Kupferrohr *z* eingeführt wird. Das in *o* eintretende Knallgas geht durch Asbestwolle *as* und eine Sandschicht *sa*. Der gebildete Wasserdampf kann durch ein gabelförmiges Rohr *r* austreten und wird im Kühler *k* kondensiert. Wir haben, wenn Knallgasmenge und Temperatur am Platindraht in den richtigen Grenzen lagen (unter 105 cm^3 Knallgas pro Minute), nie eine unregelmässige Verbrennung beobachtet.

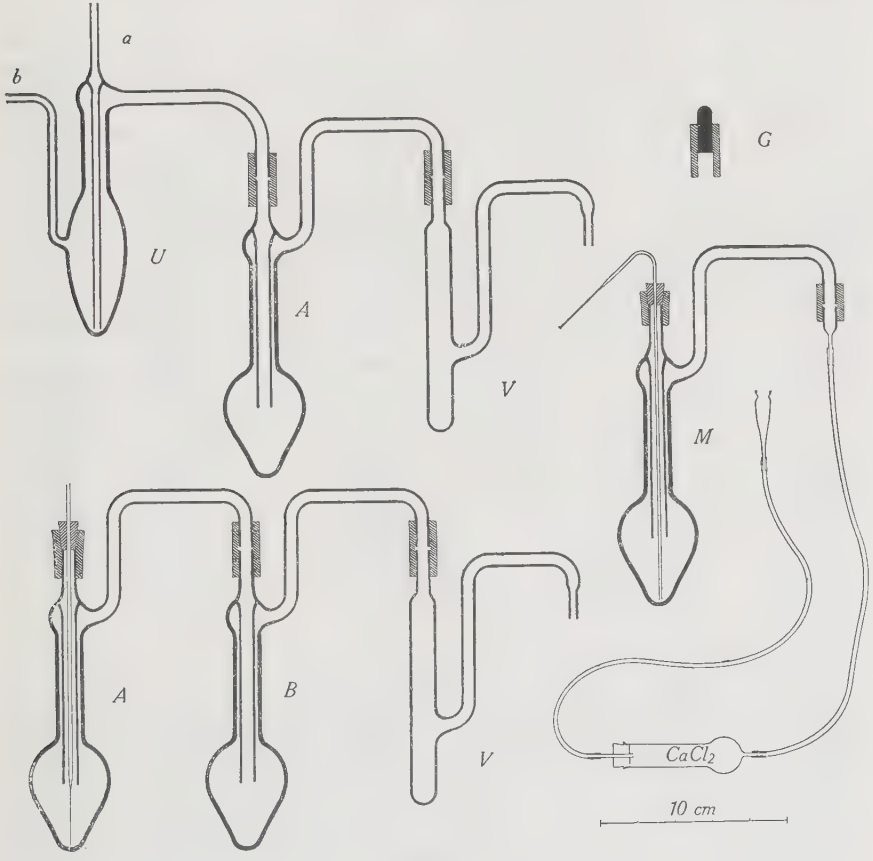

Fig. 2.

Verlauf und Ergebnis der Elektrolyse seien hier an einem Beispiel erläutert. Das ca. 3-proz. Wasser für die Herstellung des Elektrolyten wird durch Leiten über Kupferoxyd bei 800° C im Sauerstoffstrom gereinigt und als 0,2-n. Natriumhydroxydlösung in die Zelle gebracht.

Vor Beginn der Elektrolyse ist es notwendig, dass die Nickelelektroden zur sorgfältigen Reinigung[1]) eine Behandlung mit frisch gelöschtem Kalk erfahren, sodann mit Glaspapier abgerieben werden und nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser noch feucht in den Elektrolyten eingesetzt werden.

Elektrolysiert wird mit 6 Amp., die Stromdichte beträgt 0,63 Amp./cm². Die Temperatur fällt von 10° bis auf 6° am Ende der Elektrolyse. Aus der Hauptmenge der resultierenden 10 cm³ einer 4,8-n. Natriumhydroxydlösung wird das Wasser wie nachstehend beschrieben gewonnen, während ein kleiner berechneter Teil zur Alkalisierung des Elektrolyten der folgenden und letzten Stufe benützt wird.

Der durch eine Kapillare in den Umsetzungskolben *U* (Fig. 2) übergeführte Elektrolyt wird unter Eiskühlung durch Einleiten von Kohlendioxyd bei *a* in eine Bicarbonatlösung übergeführt und aus dieser im Stickstoffstrom — Eintritt bei *a* oder wenn *a* verstopft bei *b* — durch Erwärmen im Ölbad auf 230° C das Wasser in die eisgekühlte Vorlage *A* destilliert. Eine mit Kohlendioxydschnee gekühlte Vorlage *V* kondensiert die letzten Spuren Wasser. Das erhaltene Wasser wird hierauf im Vakuum aus dem Kolben *A* in den mit Eis-Kochsalz gekühlten Kolben *B* destilliert. Der gleiche Kolben kann nacheinander als Vorlage und als Destillierkolben

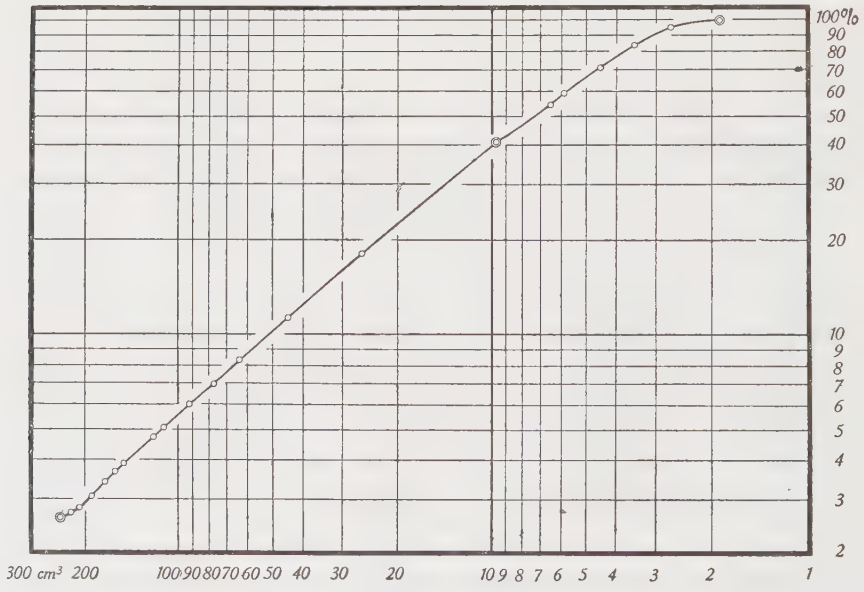

Fig. 3.
Beide Achsen logarithmisch geteilt.

[1]) *P. Harteck*, Proc. Phys. Soc. **46**, 277 (1934).

dienen, und wird, mit *G* dicht verschlossen, zur Aufbewahrung der Wasserproben benutzt.

Die jeweilige Zusammensetzung des Elektrolyten während der Elektrolyse lässt sich aus den getrennt aufgefangenen Proben des regenerierten Wassers ermitteln. Die hierbei gefundenen Werte und das Ergebnis der Elektrolyse, die ausgehend von 240 cm³ eines 2,6-proz. H_2^2O zu 9,7 cm³ eines 40,6-proz. H_2^2O geführt hat, sind in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. Der Separationsfaktor[1]) errechnet sich für diese Stufe zu $\alpha = 8$.

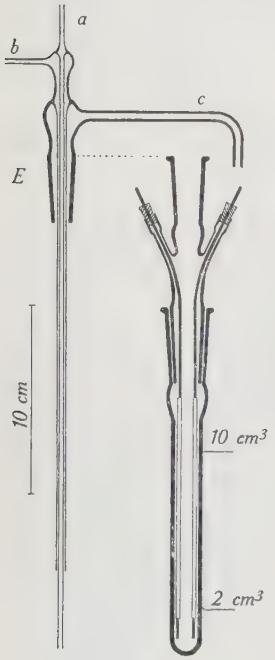

Fig. 4.

Zur Fortsetzung der Fraktionierung werden die erhaltenen 9,7 cm³ Wasser mit der für diesen Zweck reservierten Elektrolytmenge in eine 0,15-n. NaOH-Lösung übergeführt und in einer weiteren Elektrolysierzelle aus Jenaerglas (Fig. 4) bis auf ca. 2 cm³ zersetzt. Die Elektroden sind wieder aus Reinnickel (0,7 cm²), Stromstärke 0,37 Amp., Stromdichte 0,53 Amp./cm². Die Verbrennung des entstehenden Knallgases erfolgt in der gleichen beschriebenen Apparatur, nur wird in *q* (siehe Fig. 1) ein zusätzlicher Sauerstoffstrom eingeführt, der die vorzeitige Kondensation des Wassers im Asbest und im Sand verhindert.

Der Umsatz des resultierenden alkalischen Elektrolyten mit Kohlendioxyd erfolgt bei dieser letzten Stufe zur Vermeidung aller Verluste in der Zelle selbst. Zu diesem Zweck wird von oben in die Zelle der Einsatz *E* eingeführt. Der Umsatz verläuft sonst in gleicher Weise wie bei der vorhergehenden Stufe, *a* und *b* vgl. Fig. 2; durch *c* tritt der Wasserdampf aus. Die weiteren Destillationen erfolgen mit entsprechend dimensionierten Kolben und Vorlagen wie sie Fig. 2 beschreibt. Die vollständige Umsetzung des Elektrolyten am Ende der Elektrolyse ergab 1,9 cm³ eines Wassers mit 99,0% H_2^2O. Der Separationsfaktor beträgt demnach bei dieser Stufe 7,6—7,7. Der Verlauf der Elektrolyse ergibt sich wieder aus den Messungen von Proben des regenerierten Wassers. Die gefundenen Werte sind in Fig. 3 eingetragen.

Zum Abschluss geben wir noch einige Bemerkungen über die von uns bei höheren Konzentrationen ($> 10\%$ H_2^2O) angewandte

[1]) Berechnung siehe Helv. **17**, 1228 (1934).

Messung im *Löwe*'schen Flüssigkeitsinterferometer (*Zeiss*)[1]). Für die nähere Beschreibung des Interferometers und dessen Theorie sei auf die Spezialliteratur verwiesen[2]).

Über den Messbereich für Messkammern verschiedener Längen orientiert Fig. 5. Die zur Messung nötige Flüssigkeitsmenge beträgt für die Kammern von 40; 20; 5 und 1 mm Länge ca. 1,7; 1,2; 0,3 und 0,1 cm³. Die Messgenauigkeit in der 40 mm-Kammer beträgt ca. 0,01% H_2^3O, in den anderen Kammern ist sie der Länge entsprechend kleiner.

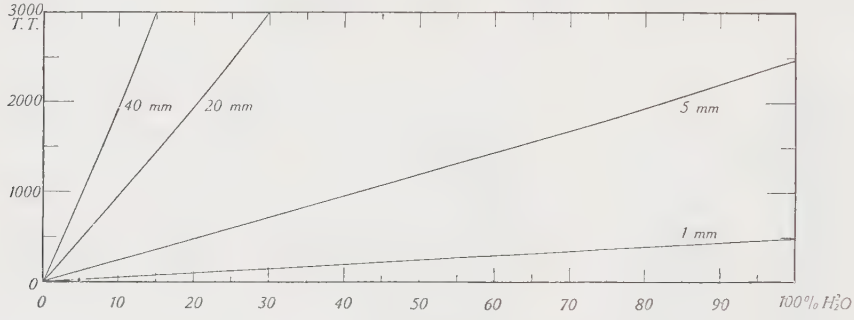

Fig. 5.

Die Messungen von Lösungen mit ansteigendem Brechungskoeffizienten bei zunehmender Konzentration ergeben keine lineare stetige Zunahme der zugehörigen Trommelteile[3]) (*T. T.*). Einmal ergibt sich aus mechanischen Gründen eine schwache Krümmung der Messkurven nach grösseren *T. T.* hin, zweitens erfolgt eine sprungweise Verschiebung der Kurvenstücke um den Wert eines Streifenpaares nach oben (siehe Fig. 6). Diese Sprünge werden verursacht durch einen Unterschied in der Dispersion des gelösten Stoffes und der kompensierenden Glasplatte im Interferometer.

Jedes Interferometer muss deshalb für einen bestimmten zu messenden Stoff mit diesem geeicht werden, oder aber man kann durch Messung von Lösungspaaren mit bekanntem Δn (z. B. Natriumchloridlösungen gegen Wasser) eine einmalige Eichung für bestimmte Differenzen von Brechungskoeffizienten vornehmen. Werden nun Lösungen eines anderen Stoffes (dessen n man kennen muss) ge-

[1]) Wir möchten nochmals an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *R. Doerr* unseren besten Dank sagen für die Erlaubnis, das Interferometer der Hygienischen Anstalt benützen zu dürfen.

[2]) *R. Gans* und *M. Bose*, Z. Instrumentenkunde **36**, 137 (1916); *P. Hirsch*, *Abderhalden*'s Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2, S. 737; *L. H. Adams*, Am. Soc. **37**, 1181 (1915).

[3]) Trommelteile geben ein Mass für die Differenz Δn des Brechungskoeffizienten zweier Lösungen, d. h. einer Vergleichslösung von bekanntem n und der zu messenden Lösung.

messen, so ergibt sich aus den abgelesenen Trommelteilen nach der Eichkurve ein bestimmtes Δn für das Paar Lösung-Vergleichsflüssigkeit und so kann n der Lösung und daraus der Gehalt der Lösung berechnet werden.

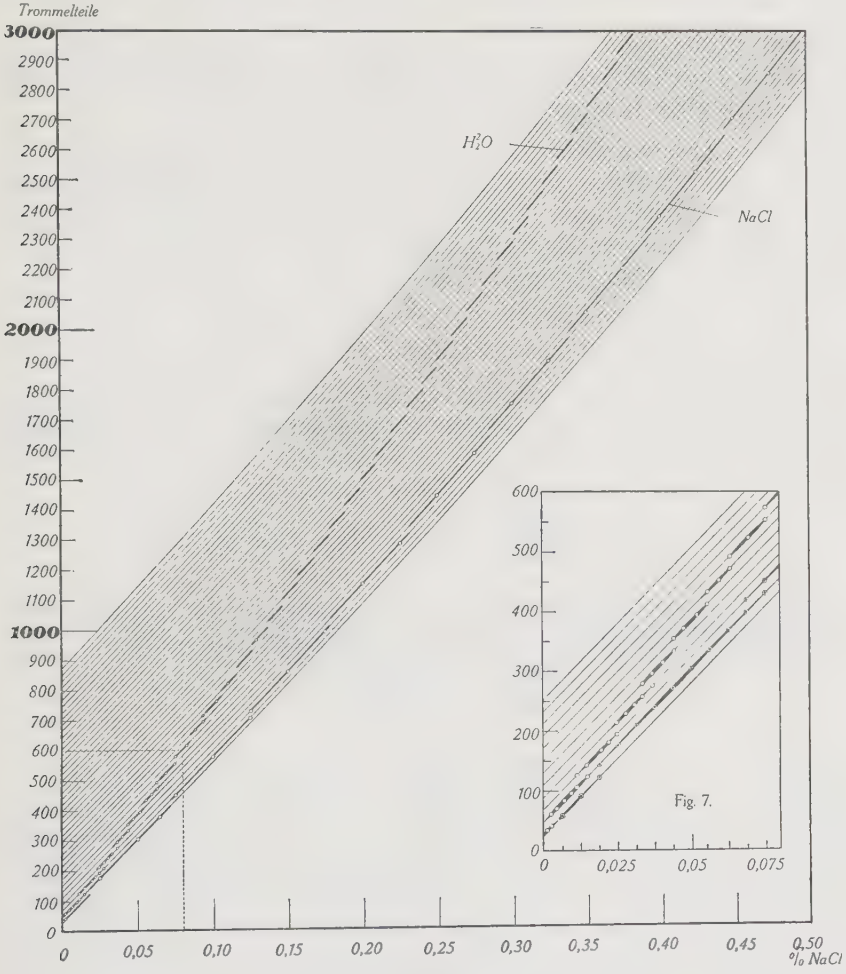

Fig. 6.

Zu beachten ist, dass bei dem so gemessenen Stoff die Häufigkeit der Sprünge grösser oder kleiner sein kann als bei dem für die Eichung verwendeten Stoff, wodurch ein zu grosser oder zu kleiner Gehalt vorgetäuscht würde. Dies ist z. B. bei H_2^2O der Fall (siehe Fig. 6). Wir gingen deshalb folgendermassen vor: eine Eichung mit Natriumchloridlösungen von bekanntem Gehalt liefert die Stücke des Linienzuges NaCl der Fig. 6 und daraus durch Parallelverschiebung[1]) die

[1]) Parallel zur Abszissenachse.

Kurvenschar. Durch fortgesetztes Verdünnen eines 4-proz. H_2^2O wurde die Häufigkeit der Sprünge für H_2^2O bestimmt, die beträchtlich grösser ist als für Natriumchlorid. (Fig. 7 zeigt das eingerahmte Gebiet von Fig. 6 vergrössert; ⊙ = Messungen mit NaCl, ○ = Messungen mit H_2^2O).

Zum Füllen und Leeren der Kammern mit den H_2^2O-Proben werden die Destillierkolben als Spritzflaschen *M* (Fig. 2) verwendet; die Verluste sind hierbei äusserst gering.

Die am Interferometer für eine H_2^2O-Lösung abgelesene Anzahl *T. T.* ergibt mit Hilfe der Kurve H_2^2O (Fig. 6) den Prozentgehalt (= % NaCl) derjenigen Natriumchloridlösung, deren Δn gegen Wasser dem absoluten Betrag nach gleich gross ist wie Δn der gemessenen H_2^2O-Lösung gegen Wasser[1]).

Δn für 1-proz. NaCl-Lösung = 0,00174

Δn für 1-proz. H_2^2O-Lösung = −0,0000449 [2])

Die Gleichsetzung von Δn der gemessenen H_2^2O-Lösung und von Δn einer Natriumchloridlösung vom ermittelten Prozentgehalt ergibt:

$$[\text{mol \% } H_2^2O] \times 0{,}0000449 = [\%\text{NaCl}]\, 0{,}00174$$

$$\text{mol \% } H_2^2O = \frac{0{,}00174}{0{,}0000449} \times [\%\text{ NaCl}] = 38{,}8 \times [\%\text{ NaCl}]$$

---

[1]) Bei allen Messungen dient als Vergleichsflüssigkeit frisch aus Jenaer Glas destilliertes Leitfähigkeitswasser.

[2]) *D. B. Luten jr.*, Phys. Rev. **45**, 161 (1934).

Über die Beständigkeit von $[Co(NH_3^1)_6](NO_3)_3$ in H_2^2O-haltigem Wasser.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) hatten wir festgestellt, dass $KH_2^1PO_2$ in Lösung seinen Wasserstoff mit den Molekeln H_2^2O nicht austauscht. Da häufig für diese Verbindung die Koordinationsformel $K[PH_2O_2]$ benutzt wird, war es von Interesse zu erfahren, wie sich echte Koordinationsverbindungen mit wasserstoffhaltigen Neutralteilen, wie z. B. Ammoniak, gegenüber H_2^2O verhalten. Zu den beständigsten Koordinationsverbindungen ist nach allen Erfahrungen[2]) das Luteokobaltnitrat $[Co(NH_3)_6]\cdot(NO_3)_3$ zu rechnen. Es wird bei der Darstellung mit 50-proz. Salpetersäure gekocht und aus warmer Lösung mit konz. Salpetersäure gefällt. Dieses Verhalten beweist die Festigkeit, mit der die Neutralteile „Ammoniak" an das Koordinationszentrum gebunden sind. Wir wählten daher für unsere Versuche ein frisch umkrystallisiertes, feinpulveriges und über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat dieser Verbindung.

[1]) Helv. **17**, 970 (1934).

[2]) *W. Biltz*, Z. anorg. Ch. **164**, 245 (1927).

Wir lösten 0,50 g $[Co(NH_3^1)_6]\cdot(NO_3)_3$ in 10,2 g Wasser mit 3,940% H_2^2O bei 50° auf. Nach 30 Minuten wurde durch Destillation im Vakuum bei 35° das Wasser zurückgewonnen und ergab bei der Messung 3,834% H_2^2O, d. i. Δ = — 0,106%. Für einen vollständigen Austausch aller 18 H-Atome errechnet sich eine Verdünnung um Δ = — 0,088%. Die annähernde Übereinstimmung der Werte beweist, dass $[Co(NH_3^1)_6]\cdot(NO_3)_3$ in Lösung seine 18 H^1-Atome mit den H^1- und H^2-Atomen des Wassers austauscht.

Wir wiederholten den Versuch unter den gleichen Bedingungen und fanden für 0,42 g $[Co(NH_3^1)_6]\cdot(NO_3)_3$ in 8,4 g Wasser mit 3,755% H_2^2O bei 50° gelöst eine Verdünnung: Δ Gef. = — 0,115%; Δ Ber. = — 0,086%.

Einen weitern Versuch nahmen wir unter milderen Bedingungen vor, ohne ein anderes Resultat zu erhalten. Es wurden gelöst 0,30 g $[Co(NH_3^1)_6]\cdot(NO_3)_3$ bei 35° in 9,3 g Wasser mit 3,817% H_2^2O. Verdünnung: Δ Gef. = — 0,060%; Δ Ber. = — 0,053%.

Ein weiterer experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass in diesen Versuchen der Wasserstoff der Verbindung $[Co(NH_3^1)_6]\cdot(NO_3)_3$ sich austauscht, liess sich erbringen, indem in einem neuen Ansatz das nunmehr H^2 enthaltende Salz mit gewöhnlichem reinem Wasser gelöst wurde. Im Austausch musste alsdann dieses gewöhnliche Wasser entsprechend „schwerer" werden.

In 8,5 g gewöhnlichem destilliertem Wasser wurden 0,40 g des Präparates aus Versuch 1, d. i. ein Gemisch der Verbindungen $[Co(NH_3^1)]\cdot(NO_3)_3$ und $[Co(NH_3^2)]\cdot(NO_3)_3$, gelöst, und durch Destillation im Vakuum das Wasser zurückgewonnen. Die Messung ergab eine Anreicherung an H_2^2O um Δ Gef. = + 0,086%; Δ Ber. = + 0,083%.

Dieser Versuch gibt auch Aufschluss über die vorhandenen Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Verdünnungen. Er beweist, dass das auskrystallisierte $[Co(NH_3)_6]\cdot(NO_3)_3$ mehr H^2 enthält als berechnet. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass bei der Trennung des Wassers vom Salz durch Destillation im Vakuum das Salz erst in der letzten Phase plötzlich beginnt auszukrystallisieren. Zu diesem Zeitpunkt hat aber, wie uns Versuche — über die wir bereits berichtet haben[1]) — belehrten, eine Fraktionierung des Wassers durch die Destillation stattgefunden. Das bereits überdestillierte Wasser ist leichter als der Rückstand, aus dem nun in diesen Versuchen das Salz auskrystallisiert und eine entsprechend grössere Menge von H^2 enthält. Die quantitativen Verhältnisse bei dieser fraktionierten Destillation stimmen überein mit den in diesen Experimenten ermittelten Differenzen zwischen gefundener und berechneter Verdünnung.

[1]) Helv. **17**, 970 (1934).

Nachdem so eine Beweglichkeit der H-Atome des Luteokomplexes in Lösung festgestellt war, schien uns die Frage von Interesse, ob auch in festem Luteokobaltnitrat als Bodenkörper unter gesättigter Lösung diese Beweglichkeit noch besteht und Austausch mit den H-Atomen der Lösung eintritt. — Es wurden in 10,40 g Wasser mit 2,811% H_2^2O 1,6 g $[Co(NH_3^1)_6](NO_3)_3$ bei 0° eingetragen. Nach mehrmaligem Umschütteln saugten wir nach einer halben Stunde vom ungelösten Luteosalz ab (alles bei 0° und unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit) und gewannen durch Destillation im Vakuum das Wasser aus der Lösung zurück. Die Wägung des Destillierkölbchens ergab, dass 0,1213 g $[Co(NH_3^1)_6](NO_3)_3$ in Lösung gegangen waren. Unter der Annahme, dass nur die H^1-Atome dieses gelösten Salzes in Austausch mit den H^1- und H^2-Atomen des Wassers treten, errechnet sich eine Verdünnung der Wasserprobe um 0,015%. Gefunden wurde eine Verdünnung um 0,016%; es ergibt sich also, dass nur die H-Atome des gelösten Salzes, nicht aber die H-Atome des Bodenkörpers austauschen. In einem weiteren Versuche mit den gleichen Mengenverhältnissen und Konzentrationen liessen wir, ebenfalls bei 0°, den Bodenkörper während 23 Stunden in Kontakt mit der Lösung, erhielten aber genau die gleichen Resultate.

Über die Analyse H^1- und H^2-haltiger organischer Verbindungen.

II. Eine spezielle Methode zur H^1-H^2-Isotopenanalyse organischer Verbindungen.

Das Prinzip unserer Methode ist kurz folgendes: es wird die bei der Verbrennung von ca. 0,15—0,05 g Substanz entstehende kleine Wassermenge quantitativ in einer tiefgekühlten Vorlage kondensiert und nachher mit 10,00 cm^3 eines Standardwassers verdünnt. Das so erhaltene Wasser wird zur nochmaligen Reinigung und zur Entfernung gelöster Gase im Vakuum destilliert und mit Hilfe der Schwimmermethode die genaue Dichte und damit der Gehalt an H_2^2O ermittelt. Hieraus ergibt sich, wieviel Gramm schweres Wasser bei der Verbrennung entstanden sind, woraus wiederum folgt, und zwar gegenüber der vorher besprochenen Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysenmethode mit einer angenähert hundertmal grösseren Genauigkeit, wieviele von den Wasserstoffatomen der verbrannten Substanz H^1- bzw. H^2-Atome sind. Auf diese Weise können auch die bei Synthesen zu erwartenden Isotopengemische mit einer gebrochenen Anzahl von H^1- bzw. H^2-Atomen bis in die Dezimalen genau analysiert werden.

A. Die Apparatur und der Gang der Analyse.

Bevor wir die rechnerischen Grundlagen zur Ermittlung dieser Werte geben, soll die apparative Ausführung einer solchen Ver-

brennungsanlage kurz geschildert werden. Wir benützen einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und ein Verbrennungsrohr, das in gleicher Weise wie bei den üblichen Makroverbrennungen mit Kupferoxyd gefüllt ist. Die Substanz wird in einem Porzellanschiffchen eingeführt. Die Verbrennung selbst geschieht in der gewohnten Art und Weise im langsamen Sauerstoffstrom[1]). Da im Gegensatz zur üblichen Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse keine Absorptionsapparate gewogen werden, ist das nachträgliche Vertreiben des Sauerstoffs durch einen Luftstrom unnötig. Für das an das Verbrennungsrohr anschliessende Gefäss zur Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers haben wir nach mehreren Versuchen die Form gewählt, wie sie aus Figur 4 ersichtlich ist. Die Vorlage V aus Pyrexglas ist durch ein Stück Gummischlauch an das schnabelförmige Ende des Verbrennungsrohres *R* angeschlossen. In das Ende

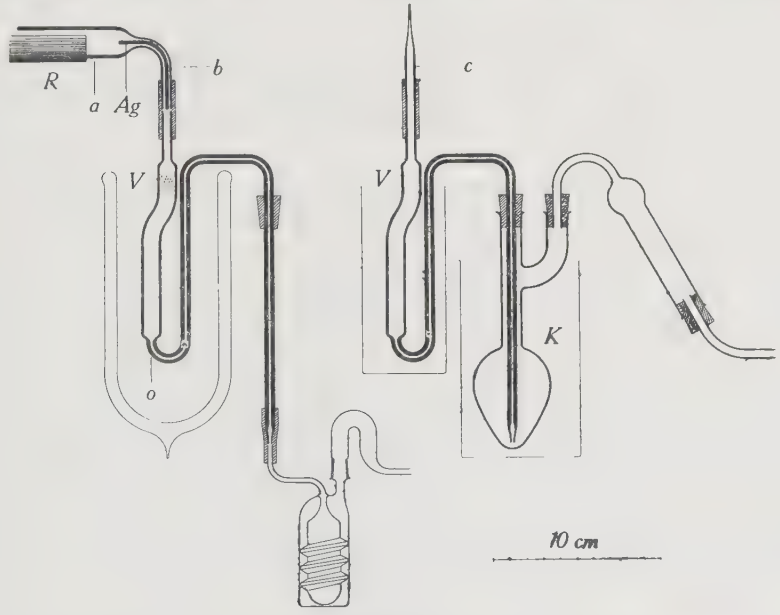

Fig. 4.

des Verbrennungsrohres ist ein zwei Millimeter dicker Silberdraht Ag eingeführt. Mit Hilfe dieses Silberdrahtes lässt sich eine vorzeitige Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers in dem von Gummischlauch umgebenen Ende des Verbrennungsrohres vermeiden: sobald die eigentliche Verbrennung der Substanz einsetzt, wird durch eine kleine, bewegte Flamme das Ende des Ver-

[1]) Bei sehr stürmischer Verbrennung und grösseren Einwagen besteht die Gefahr, dass noch flüssiges Wasser in den unteren Teil der tiefgekühlten Vorlage gelangt, in der Kapillare zu Eis erstarrt und so eine Weiterführung der Analyse unmöglich macht.

brennungsrohres im Gebiet *a—b* soweit erwärmt, dass sich in diesem Teile des Rohres kein Wasser kondensiert; die gute Wärmeleitung im Silber bewirkt, dass auch in dem nicht direkt heizbaren letzten Teil des Rohres und zwischen den Endflächen von *R* und *V* keine Kondensation von Wasser eintritt. Während der Verbrennung taucht die Vorlage *V* in eine Kältemischung aus Kohlendioxydschnee und einem Gemisch von gleichen Teilen Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Das Verbrennungswasser kondensiert sich vollständig im oberen Teil des Gefässes (in der Figur punktiert). Durch die schwache, S-förmige Biegung der Vorlage wird vermieden, dass etwa im oberen engen Rohrteile gebildete und durch den Sauerstoffstrom ausgestossene Wassertropfen direkt auf die kapillare Öffnung *o* fallen können. Der an die Vorlage angeschlossene „Schraubenkaliapparat" (gefüllt mit 50-proz. Kalilauge) dient nur als Blasenzähler und zur Kontrolle des Verlaufes der Verbrennung und wird nicht gewogen. Nachdem die Substanz verbrannt ist und alles dabei reduzierte Kupferoxyd wieder regeneriert ist, leitet man während 20 Minuten bei Rotglut des ganzen Rohres einen mässig schnellen Sauerstoffstrom durch das Rohr (ca. zwei Blasen in der Sekunde)[1]). Um die für eine Dichtebestimmung mit Hilfe der Schwimmermethode[2]) nötige Flüssigkeitsmenge zu erhalten, wird nun das kondensierte Wasser mit Standardwasser verdünnt (mittlere Fraktion aus Leitfähigkeitswasser mit bekannter Dichte). In ein Kölbchen *K* wurden schon vor Beginn der Verbrennung aus einer genau ausgewogenen Bürette 10,00 cm^3 ausgekochtes Standardwasser eingemessen. Nachdem die Verbrennung beendigt ist, wird die Vorlage *V* abgenommen, das Einleitungsrohr der Vorlage sofort mit einem bereit gehaltenen Rohrstück *c* verschlossen und das kapillare Ableitungsrohr der Vorlage wie aus der Figur ersichtlich in das bereitstehende und durch Eis gekühlte Kölbchen *K* eingesetzt. Auch die Vorlage *V* wird mit etwas Eis umgeben, um vorerst das Schmelzen des kondensierten Wassers zu vermeiden. Nun werden die beiden Gefässe durch das Calciumchloridrohr mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe vorsichtig bis zum vollen Vakuum ausgepumpt, wobei der in *V* enthaltene Sauerstoff in langsamer Blasenfolge durch das in *K* vorgelegte Wasser entweicht. Hierauf wird die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe unterbrochen und Luft eingelassen. Dadurch wird nun das Wasser

[1]) Nur unter Einhaltung dieser Bedingungen konnten wir alle Spuren des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus dem Rohr entfernen. Wurde nach diesen Bedingungen zuerst eine H^2-Substanz und daran anschliessend im gleichen Rohr eine H^1-Substanz verbrannt, so zeigte das in der zweiten Verbrennung entstandene Wasser nicht die geringste Erhöhung des spez. Gewichtes über den Wert für Standardwasser. Dies ist nicht mit Sicherheit der Fall, wenn die Zeit zum Austreiben des Wassers kürzer gewählt wird.

[2]) Helv. **17**, 1230 (1934).

aus K bis auf einen kleinen Rest nach V gesogen (das Volumen von V beträgt ca. 9 cm³) und füllt V vollständig bis zu einer Luftblase im aufgesetzten Rohr c. Nun wird das Eis um die Gefässe V und K entfernt, die Schlauchverbindung vom Calciumchloridrohr zur Pumpe gelöst und der kapillare Teil von c durch Abschneiden des Endes geöffnet. Das Wasser fliesst nun nach K zurück, durch Blasen und Saugen mit dem Munde am Ende des Calciumchloridrohres treibt man das Wasser noch mehrere Male von dem einen Gefäss ins andere und bewirkt so eine gründliche Mischung und Spülung. Schliesslich wird alles Wasser wieder nach K zurückgebracht, die Vorlage V und das Calciumchloridrohr entfernt und das Wasser aus dem Kölbchen K bei 30—35° im Vakuum in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage überdestilliert[1]). Direkt anschliessend an diese Destillation wird nun die Dichte des Wassers mit Hilfe der Schwimmermethode gemessen und so der Gehalt an H_2^2O bestimmt.

B. Berechnung der Analysenergebnisse.

Die rechnerische Auswertung der bei der Schwimmermessung erhaltenen Temperaturablesung lässt sich in die folgenden drei Stufen gliedern:

1) Aus den Ablesungen der Schwimmermessung ist der Prozentgehalt an H_2^2O der zur Messung gebrachten Wasserprobe zu berechnen.

2) Aus diesem Prozentgehalt an H_2^2O der gemessenen Wasserprobe ist — unter Berücksichtigung des H_2^2O-Gehaltes des Standardwassers — die Menge in Gramm des durch die Verbrennung entstandenen H_2^2O zu berechnen.

3) Schliesslich ist aus der so gefundenen Gewichtsmenge H_2^2O und der zur Verbrennung verwendeten Einwage an Substanz die Anzahl der H^2-Atome und H^1-Atome zu ermitteln, die in einer Molekel der untersuchten Substanz vorhanden sind.

1. Berechnung des H_2^2O-Gehaltes der gemessenen Wasserprobe.

Wir verwenden die Abkürzungen:

d = spez. Gewicht von Standardwasser (sorgfältig gereinigtes Leitfähigkeitswasser, H_2^2O-Gehalt ca. 0,02%),
D = spez. Gewicht von reinem H_2^2O,
s = spez. Gewicht der zu messenden Wasserprobe,
s_S = spez. Gewicht des Schwimmers.

Der von uns verwendete Schwimmer aus „Jenaer Geräteglas 20" schwebt in Standardwasser bei 25,64°, d. h. $s_{S\,4°}^{25,64°} = d_{4°}^{25,64°} =$ 0,996 908. Mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten für das Material

[1]) Helv. **17**, 1230 (1934).

des Schwimmers[1]) ist aus einer solchen „Nullpunktsmessung" — in unserem Falle also $s_{S\,4^0}^{25,64^0} = 0{,}996\,908$ — auch das spez. Gewicht des Schwimmers für beliebige Temperaturen zu berechnen. Schwebt nun in der zu messenden Wasserprobe der Schwimmer bei t^0, so folgt daraus $s_{4^0}^{t^0} = s_{S\,4^0}^{t^0}$; mit dem hierdurch gegebenen Wert von $s_{4^0}^{t^0}$ und dem aus Tabellenwerken[2]) zu entnehmenden Werte von $d_{4^0}^{t^0}$ ist schliesslich zu erhalten

$$\underline{s_{4^0}^{t^0} - d_{4^0}^{t^0}},$$

die durch den H_2^2O-Gehalt der untersuchten Wasserprobe bewirkte Erhöhung des spez. Gewichtes[3]).

Diese Differenz wird umgerechnet in den für die weitere Berechnung bequemeren Wert $s_{25^0}^{25^0} - d_{25^0}^{25^0}$ (abgekürzt als $\triangle s$):

$$\underline{\Delta s = \left(s_{4^0}^{t^0} - d_{4^0}^{t^0}\right) \cdot \frac{D_{4^0}^{25^0} - d_{4^0}^{25^0}}{\left(D_{4^0}^{t^0} - d_{4^0}^{t^0}\right) \cdot d_{4^0}^{25^0}} = \left(s_{4^0}^{t^0} - d_{4^0}^{t^0}\right) \cdot F} \qquad 1)$$

Die Zahlenwerte von F für verschiedene Temperaturen t^0 sind folgende[4]):

t^0	F	t^0	F
20	1,004	32	1,004
24	1,003	36	1,006
28	1,003	40	1,010

Wenn man in die von *D. B. Luten* jr.[5]) angegebene genaue Formel für die Beziehung zwischen dem Molenbruch N_2 an H_2^2O und $s_{25^0}^{25^0}$ an Stelle von $D_{25^0}^{25^0} = 1{,}1056$ (spez. Gewicht von reinem H_2^2O) den durch *L. Tronstad*[6]) neu bestimmten Wert $D_{25}^{25} = 1{,}1074$ einsetzt (unter Berücksichtigung, dass $N_1 = 1 - N_2$ ist), hierauf diese Formel nach N_2 entwickelt und schliesslich N_2 durch Molprozente m ersetzt ($m = 100 \cdot N_2$), so erhält man:

$$\text{Molprozente } H_2^2O = \underline{m = 941{,}6 \cdot \Delta s - 100 \cdot \Delta s^2} \qquad 2)$$

[1]) Linearer Ausdehnungskoeffizient für „Jenaer Geräteglas 20" $\alpha = 0{,}000\,0048$.

[2]) Z. B. International Critical Tables III, S. 24.

[3]) Es empfiehlt sich, die Werte für d und die aus der „Nullpunktsmessung" zu berechnenden Werte für s_S als Funktionen der Temperatur graphisch darzustellen; es kann dann für eine bestimmte Temperatur t^0, bei welcher der Schwimmer in der untersuchten Wasserprobe schwebt, der Wert $s_{4^0}^{t^0} - d_{4^0}^{t^0}$ direkt aus der Figur abgelesen werden. Vgl. Helv. **17**, 1229 (1934), Tafel II.

[4]) Berechnet nach den Angaben für D und d in: *Landolt-Börnstein*, 3. Ergbd. 1. Teil, S. 53.

[5]) Phys. Rev. **45**, 161 (1934). [6]) Nature **136**, 515 (1935).

Die Beziehung zwischen Molprozenten m und Gewichtsprozenten c lautet:

$$c = \frac{1}{0{,}001\,004\,2 + \frac{0{,}899\,58}{m}} \qquad 3)$$

2. Berechnung der Gewichtsmenge von H_2^2O.

Im folgenden ist zu berücksichtigen, dass auch das gewöhnliche Standardwasser, wie es zur Eichung des Schwimmers diente und mit welchem auch das durch die Verbrennung der organischen Substanz entstandene Wasser verdünnt wurde, schon einen gewissen Prozentgehalt b an H_2^2O enthält. Der wahre Prozentgehalt der gemessenen Wasserprobe beträgt demnach $(c + b)\%$; als Wert für b ist durchschnittlich 0,02 % anzunehmen.

Durch die Verbrennung der H^1-H^2-Substanz sind entstanden: $a\,g\,H_2^2O + q\,g\,H_2^1O = e\,g$ Verbrennungswasser. Dieses wurde gemischt mit $f\,g$ Standardwasser, das $b\%\,H_2^2O$ enthält. So wurden schliesslich erhalten und zur Messung gebracht: $(e + f)$ Gramm eines Wassers mit $(c + b)\%\,H_2^2O$.

Aus diesen Beziehungen ergibt sich für die gesuchte Menge a der Ausdruck:

$$a = \frac{(e + f)\cdot c}{100 - b} \qquad 4)$$

Wird für c der Ausdruck aus Formel 3) und für b der Wert 0,02 eingesetzt, so folgt schliesslich:

$$\text{Gramm } H_2^2O \text{ aus verbrannter Substanzmenge} = a = \frac{(e + f)}{0{,}100\,4 + \frac{89{,}94}{m}} \qquad 5)$$

Der Wert für e — Gesamtmenge des aus der Substanz durch Verbrennung entstandenen Wassers — ist aus der Einwage an Substanz zu berechnen und zwar ist es dabei gleichgültig, ob diese Rechnung für die H^1- oder die H^2-Substanz ausgeführt wird[1]); der so begangene Fehler liegt unter der durch die Temperaturablesung bei der Schwimmermessung gegebenen Fehlergrenze.

Der Wert für f — Gewichtsmenge des zur Verdünnung verwendeten Wassers — ist durch Auswägen der verwendeten Bürette mit Wasser von bestimmter Temperatur festzustellen (in unserem Falle ist $f = 9{,}95$ g).

3. Berechnung der genauen Isotopenformel.

Die untersuchte Verbindung kann charakterisiert werden durch die folgenden Werte:

R = Molekulargewicht des Restes der Molekel, der nach Wegnahme aller Wasserstoffatome noch übrigbleibt,

[1]) Ausser bei Verbindungen mit extrem hohem Wasserstoffgehalt.

z = Anzahl aller in einer Molekel vorhandenen Wasserstoffatome (H^1 und H^2),
x = Anzahl der H^2-Atome in einer Molekel,
v = zur Verbrennung verwendete Einwage in Gramm,
a = Gewichtsmenge (in Gramm) des H_2^2O, das aus der Substanz durch die Verbrennung gebildet wurde.
H^1, H^2, H_2^2O = Atom- und Molekulargewichte von H^1, H^2 und H_2^2O [1]).

Es gilt nun die Beziehung:

$$v : a = (R + (z - x)\,H^1 + x H^2) : \frac{x}{2}\,H_2^2O$$

Hieraus ist für x abzuleiten:

$$\text{Anzahl der } H^2\text{-Atome} = \underline{x} = \frac{R + z\,H^1}{\frac{v \cdot H_2^2O}{a \cdot 2} + H^1 - H^2} = \underline{\frac{R + z}{10\,\frac{v}{a} - 1}} \qquad 6)$$

C. Experimentelle Prüfung der Methode.

Um die Zuverlässigkeit und den Genauigkeitsgrad dieser Analysenmethode zu prüfen, sind wir folgendermassen vorgegangen. Da eine organische Substanz mit sehr genau bekanntem H^2-Gehalt nicht zu erhalten ist, haben wir durch Mischen von H_2^2O mit Äthylenglykol eine Standardsubstanz hergestellt, deren H^2-Gehalt genauestens bekannt ist, und bei deren Verbrennung sich doch die gleichen Verhältnisse ergeben wie bei der Verbrennung einer H^2-haltigen organischen Substanz [2]).

Die Zusammensetzung unserer Standardsubstanz war: 3,2555 g Glykol + 1,0454 g schweres Wasser mit 99,79% H_2^2O [3]). Ein Gramm dieser Mischung enthielt demnach 0,24256 g H_2^2O.

Eine Reihe von Verbrennungen dieser Substanz nach der oben geschilderten Methode lieferte folgende Resultate:

Versuch Nr.	Eingewogene Standardsubstanz v	Gewichtsmenge H_2^2O in eingewogener Substanz: aus Einwage v berechnet $= a_{ber.}$	Gewichtsmenge H_2^2O in eingewogener Substanz: durch Verbrennung gef. $= a_{gef.}$	Fehler $(a_{gef.} - a_{ber.})$ ausgedrückt in Prozenten von $a_{ber.}$
1	0,0647 g	0,01569 g	0,01576 g	0,44%
2	0,1063 g	0,02578 g	0,02567 g	− 0,42%
3	0,1405 g	0,03408 g	0,03416 g	+ 0,24%
4	0,1617 g	0,03922 g	0,03932 g	+ 0,26%

[1]) Die Atomgewichte von H^1 und H^2 können mit genügender Genauigkeit als 1 bzw. 2 angenommen werden; der hieraus resultierende Fehler in x beträgt weniger als 0,1% des richtigen Wertes.

[2]) Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Glykols und die Wasserstoffatome des Wassers treten in Austausch, es gelangt also wirklich ein H^1-H^2-Glykol zur Verbrennung.

[3]) Bestimmt durch Schwimmermessung einer in genau bekanntem Verhältnis mit Standardwasser verdünnten Probe.

Es zeigt sich also, dass der Fehler in der Bestimmung von a (Gewichtsmenge H_2^2O, die durch Verbrennung einer H^1-H^2-Substanz entsteht) nur etwa $\pm 0{,}5\,\%$ des richtigen Wertes beträgt[1]). Wird nun a nach Formel 6) zur Berechnung von x verwendet, so gilt für x ebenfalls eine Fehlergrenze von rund $\pm 0{,}5\,\%$ des richtigen Wertes.

Diese Genauigkeit unserer Methode soll an dem schon weiter oben erörterten Beispiele eines Gemisches isotoper Benzole veranschaulicht werden. Liegt z. B. ein Benzol von der ungefähren Zusammensetzung $C_6H_5^1H_1^2$ vor, so entsprechen die gerade noch messbaren Schwankungen im H^1-H^2-Gehalt, ausgedrückt durch Werte von x, den Formeln $C_6H_{4,995}^1H_{1,005}^2$ und $C_6H_{5,005}^1H_{0,995}^2$.

Eine Anwendung dieser Methode zur genauen Isotopenanalyse synthetisch gewonnener H^1-H^2-Verbindungen wird in der folgenden Arbeit gebracht.

Abschliessend möchten wir darauf hinweisen, dass die mit der geschilderten Methode erreichte Genauigkeit es in einfacher Weise möglich macht, in Verbindungen von unbekannter Konstitution die Anzahl der austauschfähigen Wasserstoffatome und damit die Zahl gewisser charakteristischer Gruppen zu ermitteln.

---

[1]) Diese Genauigkeit ist im wesentlichen gebunden an die Genauigkeit der Temperaturablesung bei der Dichtemessung mit Hilfe des Schwimmers.

Über das asymmetrische Kohlenstoffatom $H^1H^2CR'R''$ I. Über die Konstitution einer aus Zimtsäure mit H^2 entstandenen H^1-H^2-Hydrozimtsäure[1]).

Da es von Interesse war, einen Stoff herzustellen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, dessen Asymmetrie durch die beiden Isotopen des Wasserstoffs $H^1 = 1{,}00778$ und $H^2 = 2{,}01363$ (Deuterium) bedingt ist, unternahmen wir es, Zimtsäure mit H^2 zu „deuterieren". Die hierbei im günstigsten Fall entstehende Verbindung $C_6H_5^1 \cdot CH^1H^2 \cdot CH^1H^2 \cdot COOH^1$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und könnte theoretisch wie das entsprechende Zimtsäuredibromid sich in Isomere spalten lassen, die auf Grund ihres asymmetrischen Baus optische Aktivität zeigen könnten.

Vorversuche — über die später berichtet werden soll — mit nascierendem Deuterium ergaben, dass die ganze Molekel, Phenylrest und Seitenkette, ihre Wasserstoffatome mit Deuterium austauscht[2]) und dass unter den von uns gewählten Bedingungen kein uns interessierendes Deuterierungsprodukt entstand.

Solche Austauschreaktionen aller —CH CH—Bindungen der Molekel erhielten wir wider Erwarten auch bei einer „Deuterierung" der Zimtsäure mit H^2J, Jod-deuteriumsäure. Immerhin war bei diesen Versuchen einmal die Verdünnung der H^2J durch die austauschenden H^1-Atome der Zimtsäure nicht so erheblich und sodann standen Deuterierungs- und Austauschgeschwindigkeit in einem günstigeren Verhältnis, sodass ein Deuterierungsprodukt erhalten wurde, das in der Seitenkette in erheblicher Menge die Gruppierung $—CH^1H^2—CH^1H^2—$ aufwies[3]).

Über den bei diesen Versuchen gewonnenen Einblick in den Hydrierungsmechanismus soll später berichtet werden. In der vorliegenden Veröffentlichung sollen nur der Weg der Synthese und die nicht einfache Konstitutionsermittlung dieses H^1-H^2-haltigen Deuterierungsproduktes — durch Abbau und Verbrennung der Abbau-

[1]) Die Untersuchungen wurden zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die der *Aluminium-Fonds Neuhausen* zur Verfügung stellte. Wir möchten auch an dieser Stelle der Fondskommission unsern aufrichtigsten Dank für diese Unterstützung aussprechen.

[2]) Über Austausch von Benzol mit H^2 bzw. H_2^3O an Katalysatoren siehe: *J. Horiuti, G. Ogden* und *M. Polanyi*, Faraday **30**, 663 (1934); *J. Horiuti* und *M. Polanyi*, Nature **134**, 377 (1934); *J. Horiuti* und *M. Polanyi*, Faraday **30**, 1164 (1934).

[3]) Von einer Molekel $C_6H_5^1 \cdot CH^1H^2 \cdot CH^1H^2 \cdot COOH^1$ sind wie bei der bromierten Zimtsäure 2 Paar *d, l*-Isomere zu erwarten mit verschiedener Bildungstendenz.

produkte nach dem in der vorstehenden Mitteilung entwickelten Verfahren — gegeben werden.

1. *Synthese einer deuterierten Zimtsäure.*

Die zur Deuterierung nach *S. Gabriel*[1]) notwendige Säure H^2J gewannen wir aus Jod und Deuteriumsulfid H_2^2S, welches wiederum aus Aluminiumsulfid und reinem, schwerem Wasser H_2^2O hergestellt wurde. 5 g frisch hergestelltes Aluminiumsulfid wurden in einer geschlossenen Apparatur mit 2 cm³ 99,8-proz. Deuteriumoxyd unter Rührung zur Reaktion gebracht (gegen Ende der Reaktion bis 180° erwärmt). Das entstehende Deuteriumsulfid H_2^2S (ca. 1200 cm³) wurde in einem Glasgasometer über trockenem Paraffinöl aufgefangen. Direkt anschliessend erfolgte in einer ganz aus Glas angefertigten Kreislaufapparatur unter Schütteln und äusserer Kühlung mit Eis die Reaktion des H_2^2S-Gases mit 6,78 g Jod, welches in 7,2 cm³ H_2^2O suspendiert war. Die entstandene Säure H^2J wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, durch längeres Auspumpen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und direkt zur Deuterierung von 3 g Zimtsäure in Gegenwart von 1 g rotem Phosphor verwendet. Diese Deuterierung nach *S. Gabriel* wurde im Glaskolben am Rückflusskühler unter Rührung bei 150° vorgenommen (Dauer etwa zweieinhalb Stunden). Das in einer Kältemischung zum Erstarren gebrachte, ölige Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von der Mutterlauge befreit und der Rückstand in Ammoniumhydroxydlösung heiss gelöst, vom Phosphor abfiltriert, unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt, die sich abscheidende rohe Säure erneut in verdünnter Kaliumcarbonatlösung gelöst und nach einer kurzen Wasserdampfdestillation wiederum unter starker Kühlung mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise wurden 2,50 g Säure erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in 200 cm³ Petroläther (Sdp. 45°—46°) gelöst und die dabei auftretende Trübung durch Tierkohle weggenommen. Der beim Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und so 1,87 g einer gut krystallisierenden H^1-H^2-Hydrozimtsäure erhalten. Smp. 47°; für reine H^1-Hydrozimtsäure 49°; Misch-Smp. 48°.

2. *Abbau der H^1-H^2-Hydrozimtsäure zu H^1-H^2-Zimtsäure und H^1-H^2-Benzoesäure.*

Um den Gehalt dieser H^1-H^2-Hydrozimtsäure an H^2-Atomen im Phenylkern und in der Seitenkette ermitteln zu können, mussten wir die Säure zu Zimtsäure und Benzoesäure abbauen in Reaktionen, die keine Austauschgefahr für die H^1- und H^2-Atome mit sich brachten.

[1]) *S. Gabriel* und *J. Zimmermann*, B. **13**, 1680 (1880).

Der Abbau zur H^1-H^2-Zimtsäure wurde nach den Angaben von *Glaser*[1]) ausgeführt. In einer geschlossenen Glasapparatur wurden mit Hilfe eines langsamen Luftstromes innert dreissig Minuten 0,11 cm³ Brom als Dampf bei 160° in 0,3 g H^1-H^2-Hydrozimtsäure eingeleitet und die Zersetzung durch weiteres Durchleiten von Luft während dreiviertel Stunden bei 140° zu Ende geführt. Der entweichende H^1-H^2-Bromwasserstoff wurde in Kaliumcarbonatlösung aufgefangen[2]). Die entstandene H^1-H^2-Zimtsäure wurde in heissem Wasser gelöst, kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert und nach Zusatz von Tierkohle und Filtration aus der Lösung durch Abkühlung wieder zur Ausscheidung gebracht. Diese ganze Operation wurde noch ein zweites Mal mit denselben Mengen wiederholt und die beiden so erhaltenen rohen Säuren zur Reinigung gemeinsam aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden erhalten 0,24 g H^1-H^2-Zimtsäure vom Smp. 133°. Reine H^1-Zimtsäure Smp. 133°; Misch-Smp. 133°.

Der weitere Abbau zur H^1-H^2-Benzoesäure wurde im wesentlichen nach den Angaben von *J. R. Nicholls*[3]) ausgeführt. 0,1 g H^1-H^2-Zimtsäure werden in 0,67 cm³ n. Kalilauge gelöst und mit 180 cm³ einer 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung in einer gut verschlossenen Glasflasche bis zum Verschwinden des Benzaldehyd-Geruchs stehen gelassen (ca. 1 Stunde). Darauf werden 40 cm³ einer 20-proz. Schwefelsäure zugesetzt, wodurch nach weiteren zwanzig Minuten die Zerstörung der gebildeten Oxalsäure erreicht ist. Die saure Lösung wird nun unter ständiger Bewegung allmählich zu 9 cm³ 3-proz. Wasserstoffperoxydlösung in 20 cm³ Wasser gegeben. Hierdurch wird überschüssiges Kaliumpermanganat zerstört und der abgeschiedene Braunstein glatt wieder in Lösung gebracht. Durch Titration mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung wird schliesslich der vorhandene Überschuss von Wasserstoffperoxyd weggenommen. Die klare Lösung wird sechsmal mit Äther geschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge (ca. 800 cm³) viermal mit wenig Wasser gewaschen. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen weissen, krystallisierten Rückstand, den man zur Reinigung in 1 cm³ 1-n. Natronlauge in der Wärme löst. Die trübe Lösung lässt sich bei einer Filtration durch ein Tierkohlefilter klären. Durch Ansäuern mit Salzsäure unter Kühlung erhält man eine schön krystallisierte Abscheidung von H^1-H^2-Benzoesäure. Die

[1]) *Glaser*, A. **143**, 345 (1867).

[2]) Es wurde versucht, durch Messung des H_2^2O-Gehaltes der vorgelegten Lösung Aufschluss über die Isotopenzusammensetzung in der Seitenkette zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass die Oxydation der Hydrozimtsäure nicht hinreichend quantitativ verläuft.

[3]) The Analyst, **53**, 19 (1928).

getrockneten Krystalle wurden abschliessend bei 130°—150° im Vakuum sublimiert. Es resultierten 0,05 g einer H^1-H^2-Benzoesäure vom Smp. 120,5°. Reine H^1-Benzoesäure Smp. 121,5°.

3. *Isotopenanalyse der H^1-H^2-Hydrozimtsäure, H^1-H^2-Zimtsäure und H^1-H^2-Benzoesäure.*

Die Isotopenanalysen wurden nach der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Methode ausgeführt.

Die Analyse der H^1-H^2-Benzoesäure ergab: $x = 2{,}82$ (0,0487 g Subst. ⟶ 0,01099 g H_2^2O)[1]), die Isotopenformel lautet demnach[2]):

$$C_6H^1_{2,18}H^2_{2,82}\cdot COOH^1.$$

Für die H^1-H^2-Zimtsäure wurde gefunden: $x = 4{,}08$ (0,0699 g Subst. ⟶ 0,01875 g H_2^2O). Unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung der Phenylgruppe — gegeben durch die Formel der H^1-H^2-Benzoesäure — ergibt sich daraus folgende Isotopenformel:

$$C_6H^1_{2,18}H^2_{2,82}\cdot C_2H^1_{0,74}H^2_{1,26}\cdot COOH^1.$$

Für die H^1-H^2-Hydrozimtsäure wurde gefunden: $x = 5{,}20$ (0,0704 g Subst. ⟶ 0,02358 g H_2^2O). Wieder unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung der Phenylgruppe ergibt sich hieraus die Isotopenformel:

$$C_6H^1_{2,18}H^2_{2,82}\cdot C_2H^1_{1,62}H^2_{2,38}\cdot COOH^1.$$

Es wurde weiterhin auch eine Probe dieser H^1-H^2-Hydrozimtsäure zur Analyse gebracht, die sich während drei Monaten als Strychninsalz in wässriger Lösung befunden hatte, und daraus durch saure Spaltung zurückgewonnen worden war. Die Analyse dieser Probe ergab $x = 5{,}23$[3]).

Es wird in späteren, noch andere Versuche umfassenden Mitteilungen zu berichten sein über die Vorgänge bei der Deuterierung auf Grund dieser Analysen und über Versuche, die H^1-H^2-Hydrozimtsäure — die zum Teil in asymmetrischer Form vorliegt — in optische Antipoden zu spalten, Versuche, die bis jetzt noch kein optisch aktives Produkt ergeben haben.

---

[1]) x gibt die Anzahl der H^2-Atome in einer Molekel; vergleiche Helv. **19**, 129 (1936).

[2]) Es ist zu beachten, dass bei allen diesen Säuren das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe infolge Austausch beim Umkrystallisieren aus Wasser nur aus H^1 besteht.

[3]) Diese kleine, die Fehlergrenze etwas überschreitende Abweichung lässt sich durch die reinigende Wirkung der Salzbildung, Krystallisation und Spaltung erklären.

Curriculum vitae.

Ich, Hans Gärtner, wurde am 19. September 1911 in Basel geboren als Sohn des Carl Gärtner, Bankprokurist, und seiner Gattin Emma geb. Köpf, von Basel. Ich besuchte hier die Primarschule sowie die untere und obere Realschule, wo ich im Frühjahr 1930 die Maturität absolvierte. Im gleichen Frühjahr immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand Ende Sommersemester 1932 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Daraufhin arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der organischen Abteilung und legte zu Anfang des Wintersemesters 1933 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer die vorliegende Arbeit, die im Frühjahr 1936 ihren Abschluss fand. Durch Krankheit war ich verhindert, die Studien sofort zum Abschluss zu bringen; seit dem Wintersemester 1940/41 wirke ich als Unterrichtsassistent in der Anstalt für anorganische Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, W. Kuhn, E. Miescher, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, M. Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Zu besonderem Dank bin ich auch dem Leiter meiner Dissertation, Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, für seine Ratschläge und wertvollen Anregungen verpflichtet, sowie Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für das mir stets erwiesene Wohlwollen.